

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021442

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 10-185147

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : IWASE TOSHIICHI  
MAEJIMA TOSHIKAZU  
IGUCHI TOMOHIRO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the high temperature service life characteristic of a secondary battery by using  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  of a spinel structure as a positive electrode active material, using a carbon material as a negative electrode, and using an organic solvent containing lithium salt and a vinylen carbonate or oligoethylene oxypolyphosphazene as a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is obtained by using a positive electrode using  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  powder, having a spinel structure as a positive electrode active material, a negative electrode using a carbon material and a nonaqueous electrolyte by dissolving lithium salt of one kind of  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  in an organic solvent. One kind of a vinylen carbonate and oligoethylene oxypolyphosphazene is also included by 0.1 to 10 wt.% in this electrolyte. A ethylen carbonate, a propylene carbonate, a dimethyl or diethyle carbonate, a methyl ethyle carbonate, 1,2-dimethoxyethane, a methyl propylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, methyl propionate and ethyl propionate and the like are desirable as the organic solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-21442

(P2000-21442A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000. 1. 21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平10-185147

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998. 6. 30)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 岩瀬 敏一

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 前島 敏和

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 井口 智博

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウム、負極に炭素材を用い、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の少なくとも1種のリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いた非水電解液二次電池において、高温寿命特性を向上させる。

【解決手段】 非水電解液中にビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシホリホスファゼンの少なくとも1種を0.1～1.0wt%含ませる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウム、負極に炭素材を用い、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の少なくとも1種のリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いた非水電解液二次電池であって、該非水電解液中にビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシホリホスファゼンの少なくとも1種を含んでいることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記ビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシホリホスファゼンの少なくとも1種の含有量が、0.1～1.0wt%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、メチルプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウムを用いた非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウム、負極には炭素材を用い、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いた非水電解液二次電池の場合には、50℃以上の高温時に正極活物質からマンガンが溶出し、このマンガンイオンが電解液を通じて負極に到り、負極に析出して容量劣化を起すため、サイクル寿命性能が損なわれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウムを用いた非水電解液二次電池における高温寿命特性を向上させることを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極活物質にスピネル構造のマンガン酸リチウム、負極に炭素材を用い、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の少なくとも1種のリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いた非水電解液二次電池であって、該非水電解液中にビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシホリホスファゼンの少なくとも1種を含んでいること、前記ビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシホリホスファゼンの少なくとも1

種の含有量が、0.1～1.0wt%であること、前記有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、メチルプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

## 【0005】

【発明の実施の形態】正極は、スピネル構造を有する平均粒径10 $\mu\text{m}$ のマンガン酸リチウムと平均粒径3 $\mu\text{m}$ の炭素粉末と結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に投入し混合して、スラリー状の溶液を作製する。このスラリーを正極集電体である厚み20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥後プレスして一体化する。その後、幅5.4mm、長さ45.0mmに切断して短冊状の正極を作製した。負極は、平均粒径20 $\mu\text{m}$ の非晶質炭素と結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に投入し混合して、スラリー状の溶液を作製する。このスラリーを負極集電体である厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥後プレスして一体化する。その後、幅5.6mm、長さ50.0mmに切断して短冊状の負極を作製した。作製した正極と負極とを組合せ、厚さ40 $\mu\text{m}$ 、幅5.8mmのポリエチレン多孔膜からなるセパレータを介して捲回し、捲回群を作製する。この捲回群を電池缶に挿入し、正極および負極それぞれ上蓋および缶に接続し、電解液を5ml注液する。その後、パッキンを介し上蓋をかしめて密閉し、直径1.8mmで高さ6.5mmの円筒形電池を作製した。

## 【0006】

【実施例】本発明の実施例および比較例の非水電解液二次電池を作製し、これらについて電流値0.5CmAで初充電し、その後50℃の恒温槽内で、放電が電流値1CmA、終止電圧2.7Vと充電が0.5CmA-4.2V定電圧充電、4時間を繰り返す高温寿命試験を実施し結果を表1に示した。高温寿命のサイクル数は、充放電サイクルを繰り返し初期容量の80%の容量迄に低下したサイクル数で表した。

【0007】高温寿命試験をした電解液のリチウム塩は $\text{LiPF}_6$ であり、電解液の溶媒は、エチレンカーボネート・シメチルカーボネート(1:2(v/o1%))である。

## 【0008】

## 【表1】

| 項目   | 非水電解液の添加品仕様               | 高温寿命<br>(サイクル数) |
|------|---------------------------|-----------------|
| 比較例  | なし                        | 100             |
| 実施例1 | ビニレンカーボネート 0.1wt%         | 160             |
| 実施例2 | オリゴエチレンオキシポリホスファゼン 0.1wt% | 170             |
| 実施例3 | ビニレンカーボネート 5.0wt%         | 180             |
| 実施例4 | オリゴエチレンオキシポリホスファゼン 5.0wt% | 180             |
| 実施例5 | ビニレンカーボネート 10wt%          | 170             |
| 実施例6 | オリゴエチレンオキシポリホスファゼン 10wt%  | 160             |
| 実施例7 | ビニレンカーボネート 15wt%          | 130             |
| 実施例8 | オリゴエチレンオキシポリホスファゼン 15wt%  | 120             |

【0009】表1より明らかなように、電解液中にビニレンカーボネート、オリゴエチレンオキシポリホスファゼンを添加した実施例1～8は、比較例に比べて高温寿命特性が優れている。本実施例では、非水電解液中のリチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ を用いたが、 $\text{LiBF}_4$ でも同様な結果が得られている。しかし、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 以外のリチウム塩例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ など

では効果がなかった。

【0010】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液二次電池は、電解液中にビニレンカーボネートまたはオリゴエチレンオキシポリホスファゼンを添加することにより、高温時に正極から溶出したマンガンイオンの負極への析出を抑制し、高温寿命特性を大幅に改善することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02  
BJ14 DJ09 DJ17 EJ12 HJ01